

75-519

AU 224

45601

JA 0012637  
JAN 1986

JA-1986-01

BEST AVAILABLE COPY

86-059804/09 HIROSHI I 28.06.84-JP-133576 (21.01.86) C22b-34/12 Metallic titanium mfr. without iron contamination - by injecting titanium tetrachloride into molten magnesium in steel container with constant pressure held by blowing inert gas C86-025564	M25 HIRO/ 28.06.84 *J6 1012-837-A	M(25-G24)
In steel container, with circular cross section, metallic Mg is placed and heated to form melted Mg. On surface of melted Mg inert gas, e.g. Ar, is injected to keep pressure at above 0.5 kg/cm <sup>2</sup> . Then TiCl <sub>4</sub> is injected keeping pressure stable to form Ti on surface of melted Mg away from wall of container. USE/ADVANTAGE - Method e.g. prevents Ti from being polluted by wall material, Fe. (3pp Dwg.No.0/1)		

© 1986 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-12837

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 22 B 34/12識別記号  
1 0 2庁内整理番号  
7537-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 金属チタンの製造法

⑯ 特 願 昭59-133576

⑰ 出 願 昭59(1984)6月28日

⑱ 発 明 者 石 塚 博 東京都品川区荏原6丁目19番の2号  
⑲ 出 願 人 石 塚 博 東京都品川区荏原6丁目19番の2号

## 明 細 書

## 1 発 明 の 名 称

金属チタンの製造法

## 2 特 許 請 求 の 範 囲

1. 本質的に円形の水平断面を持つ鋼製容器器壁にて限定される熔融マグネシウム浴面に、該浴面のはた中央に向かって延びた管手段を経由して四塩化チタンを供給し、両者間の反応により析出する金属チタンを回収する方法において、該容器内の浴面よりも上方の空間に不活性ガスを導入し、該空間をほぼ0.5kg/cm<sup>2</sup>(ゲージ圧)以上の圧力に加圧した後四塩化チタンの供給を開始し、さらにかゝる圧力範囲で四塩化チタンの供給を行ない、以て反応を主に器壁から隔たった浴面部分で進行せしめ、析出する金属チタンの器壁材元素による汚染を抑制するようにしたことを特徴とする金属チタンの製造法。

2. 上記浴面よりも上方の空間が、不活性ガス

の導入により1.5kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力に加圧される、特許請求の範囲第1項記載の金属チタンの製造法。

3. 上記不活性ガスがHe又はArを主成分とするガスである、特許請求の範囲第1項記載の金属チタンの製造法。

4. 上記容器の浴面以上の器壁内面を、外方からの冷却により600℃以下に保って四塩化チタンを導入する、特許請求の範囲第1項記載の金属チタンの製造法。

## 3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、スポンジチタンの製造法、特に四塩化チタンをマグネシウムで還元して、スポンジ状の金属チタンを製造するに当り、生成金属チタン中への鉄の混入を抑止することによって、純度の高いスポンジチタンを得る方法に関する。

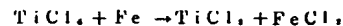
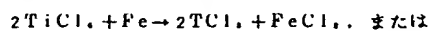
工業的に金属チタンを製造する方法として、四塩化チタンをマグネシウムで還元する方法が広く用いられているが、この方法においては通常、鉄またはステンレス製密閉反応器中に予め所製の

マグネシウムを全量充填し、ヘリウムまたはアルゴンのような不活性ガスの正圧雰囲気中で750℃以上に加熱して、溶融状態に保ったマグネシウムの表面に四塩化チタンを導入して反応が開始される。これは発熱反応であり、温度上昇が反応を加速する。反応によって生成した金属チタンは、溶融マグネシウム中を沈降して反応容器下方の底板上に堆積し、また副生する塩化マグネシウムも、比重がマグネシウムよりも大きいので底部に溜り、塩化マグネシウムは定期的または連続的に排出される。

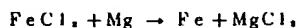
このようにして得られたチタニウム塊は従来、全般的に比較的高い鉄の含有率（製品平均0.05～0.1%）を示し、棄却される底部及び外周部はさらに高い値（例えば数%のオーダー）を示す。またこの棄却部分も従来は、ブリネル硬度100以下のA級品について15～20%に達し、製品の純度及び歩留りにおいて満足できる操業は行なわれていなかった。

本発明者の調査の結果、鉄のスポンジチタン製品への混入は次の工程によることが判明した。即

ち反応を行なうための密閉容器には、生成する金属チタンと副生する塩化マグネシウムとによる容量増加を受入れるため、従来容器上部に空間が設けられているが、これは通常約750℃以上に加熱されている。かゝる高温においては容器壁材の鉄と四塩化チタンとの反応によって、



の反応が進行し、 $\text{FeCl}_2$ はさらにMgで還元されて



となり、こうして生成した鉄がスポンジチタンに混入するのである。これらの反応は約700℃において既に顕著に進行するのが認められる。この反応は工程初期に進行し、反応操作が進行するに従って容器内壁面が金属チタン又はチタン化合物によって覆われるので、生成チタンへの鉄の混入は次第に減少する。

本発明者は還元反応の初期の段階に、少なくとも浴面上方の器壁が本質的に金属Ti、Mg又はチタン化合物の薄層によって覆われるに十分な間、析出

し生長しつつあるチタン塊ができるだけ700℃以上の鋼製器壁と直接接しないように操作することにより、金属チタン製品の歩留り及び純度を大幅に改善できることを知見した。そしてこの発明はかゝる知見を実現する手段を提供するものである。即ち四塩化チタンを溶融マグネシウム浴面に供給するに際し、この浴面上方の空間を不活性ガスを主成分とする気相によって0.5 kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力に保つ。これによって四塩化チタンは、供給管から噴出され浴面上方で気化しても広く拡散することなく、主として浴面中央付近でマグネシウムと接触し、金属チタンを析出する。このような四塩化チタンの蒸気の拡散抑制にはArも利用できるが、特にHeが、密度が小さく反応容器上方に集まる傾向を持つので特に効果が大きく、有利である。ガスの圧力は高い方が拡散の抑制には有利だが、一方操作圧力が高すぎると、装置の強度確保という点で不利となり、結局1.5 kg/cm<sup>2</sup>以下とするのが好ましい。また四塩化チタン供給管は、噴出速度を増して拡散を少なくするために、先端径を小さくす

るのがよい。なお本発明の実施に際し、浴面よりも上方の気相と接する器壁を冷却ジャケット等の利用により外方から冷却して、特に600℃以下に保てば、器壁内面に凝する少量の $\text{TiCl}_4$ の鉄との反応による低次塩化チタンの生成、及びこれに続く鉄のスポンジチタンへの混入が阻止されるので、より効果的である。

本発明の実施には、本発明者の開発せるいくつかの還元装置が利用可能である。これは単筒構成でも、或は共軸的に配置した内外二重筒を有する構成でもよい。

上記の本発明方法を用いて操作を行なう場合、生成したチタン塊は鉄の含有率が、内方で平均0.1%程度、比較的高い20mm以内の外周部においても0.2%以下とすることができ、A級品の歩留りは90%以上を容易に達成でき、特に良好な場合には95%となり、これは前掲の従来技術による80～85%に比べて大巾な改良を示すものである。

上記の説明では専ら、液状 $\text{TiCl}_4$ の溶融Mgへの導入の場合について述べたが、本発明方法はこの

ほか、塩化物蒸気の溶融Mgによる還元に基づく、例えば金属ジルコニウムの製造工程へも適用可能である。

次に本発明を、添附の図面によって詳細に説明する。

第1図は本発明の実施に適用しうる還元装置の概略を示す縦断面図である。図において、耐火物で円筒状に構成され、且つ外周を鉄板で覆われた密閉可能な構造をもつ炉1の内面にはヒーター2が配置され、これによって、炉内に収納された円筒状の溶製反応容器乃至ルツボ3が加熱される。ルツボ外壁面上部には冷却ジャケット4が、蓋5の底辺近くまで設けられている。ジャケット4の下辺の位置は、還元反応開始時における溶融マグネシウム浴面の高さ、即ちMg仕込量によって決定する。ジャケットを効率的に機能させるために、炉1のヒーター2はこの近くの部分が他から独立して制御可能である。ルツボの蓋5の中央部には、適当な密閉材を介して昇降可能としたTiCl<sub>4</sub>供給管6が支持されている。蓋5にはさらに、不活性ガス

の導入、内部ガスの放出等のために、ガス管7並びに圧力指示計8が取付けられている。融液排出のために管9がルツボの外壁に沿って底面まで延びている。ルツボ3と炉1との間の空間は密閉され、導入される不活性ガスによって圧力の制御が可能である。

次に本発明方法の実施例を示す。

#### 実施例

本質的に第1図に示す構成の装置を用いた。ただしルツボ外周のジャケットは機能させなかった。内径17m、軸長4.5m、肉厚19mmのSUS410製の円筒状ルツボを、電熱炉内に設置し、金属マグネシウムを約8.5トン装入した。炉内空間をArガスで満たす一方、ルツボ内をHe雰囲気とし、炉で加熱してマグネシウムを溶融した。マグネシウム浴面の位置は底面から2.5m、でTiCl<sub>4</sub>供給管の下端は浴面から1.5mに固定した。炉内空間の圧力を10kg/cm<sup>2</sup>ルツボ内の溶融マグネシウム上方の空間をHeガスにより0.8~1.2kg/cm<sup>2</sup>の圧力に保ちながら、TiCl<sub>4</sub>の導入を開始し、この圧力範囲を保ちながら300kg/時

の割合でTiCl<sub>4</sub>を供給した。反応開始時から浴面が80cm上昇した時点でMgCl<sub>2</sub>を排出して浴面を30cm低下させた。以後、浴面の変動幅が30cm以内となるようにMgCl<sub>2</sub>抜きを行ないながら、TiCl<sub>4</sub>を延べ約21トン装入した。得られた反応生成物は真空分離に供され、結局5.2トンのチタン塊を得た。この底部及び側面の外層20mm以内における鉄の含有率は平均約0.15%、いわゆるA級製品の歩留りは約91%であった。これは従来方法製品の相当箇所における鉄含有率1~数%、A級製品歩留りの80~85%に比べて大巾な向上を示していることが明らかである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明によるスポンジチタン製造装置の一例を示す縦断面図である。図において、

- 1……電熱炉； 2……ヒーター； 3……ルツボ；
- 4……ジャケット； 5……蓋； 6……TiCl<sub>4</sub>供給管；
- 7……ガス管； 8……圧力指示計； 9……融液排出管。

特許出願人 石 塚 博

第1図

